1.
Zur Frage der Reaktionsfähigkeit aromatischer Wasserstoffatome

2.
Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Halogenalkyle

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN-WOLFGANG GOETHE UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Rudolf Lotz

aus Neu-Isenburg

1936

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen

Referent: Professor Dr. W. Borsche.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken
meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547420_0053

Theoretischer Teil.

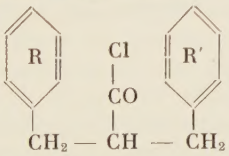
Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung zerfällt in zwei Teile:

Der eine hat zum Gegenstand Versuche, welche die Umsetzungsfähigkeit aromatisch gebundener Wasserstoffatome betreffen, der zweite befaßt sich mit Gesetzmäßigkeiten, die das Verhalten organischer Halogenverbindungen gegen flüssiges Ammoniak regeln.

I.

Der Vergleich der Umsetzungsfähigkeit aromatisch gebundener Wasserstoffatome in mit Substituenten verschieden beladenen aromatischen Kernen ist prinzipiell in verschiedener Weise möglich. Als besonders sicher und frei von Fehlern erscheint ein Weg, der in den letzten Jahren von J. v. Braun und seinen Mitarbeitern beschritten worden ist, und der darin besteht, daß ein mit zwei aromatischen Kernen beladenes Molekül gewählt und einer solchen Reaktion unterworfen wird, daß im Ganzen nur ein Atom aromatischer Wasserstoff substituiert wird. Dieses kann so erfolgen, daß der eine Kern zu 100% an der Reaktion teilnimmt oder der andere Kern zu 100%, oder der eine zu n % und der andere zu (100—n) %. Aus dem Vergleich der Ausbeuten an den zwei theoretisch möglichen Umsetzungsprodukten ergibt sich die Antwort auf die Umsetzungsfähigkeit der fraglichen Wasserstoffatome in dem einen und anderen aromatischen Kern.

Praktisch durchgeführt wurde dieser Gedanke[1]) dadurch, daß bei Verbindungen vom allgemeinen Typus

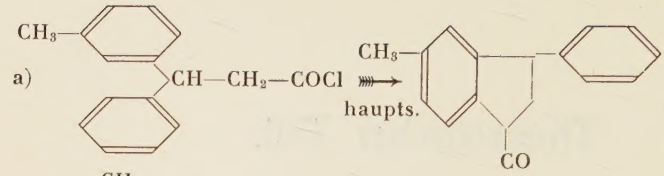


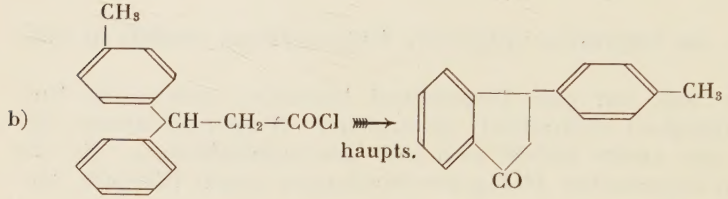
ein intramolekularer HCl-Austritt bewerkstelligt wurde.

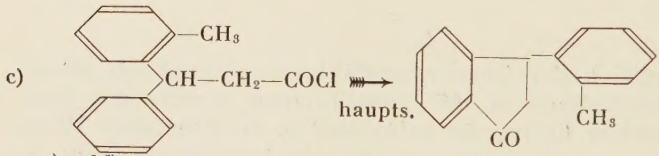
Zur Untersuchung gelangten die nachfolgenden Verbindungen:

---

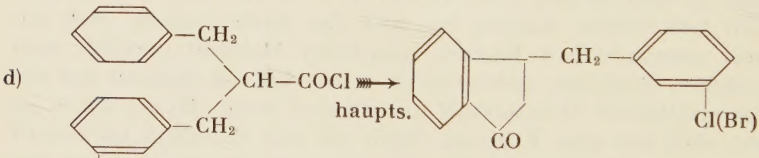
[1]) J. v. Braun B 60, 2602, 1927 B 61, 441 1928.

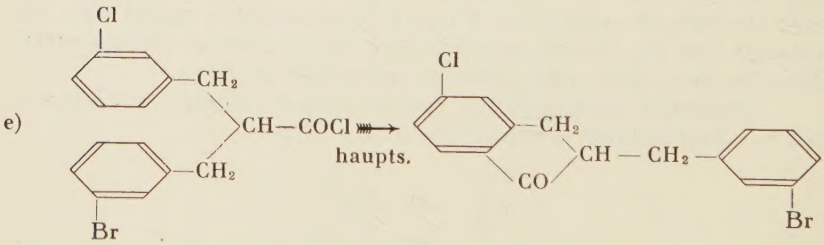


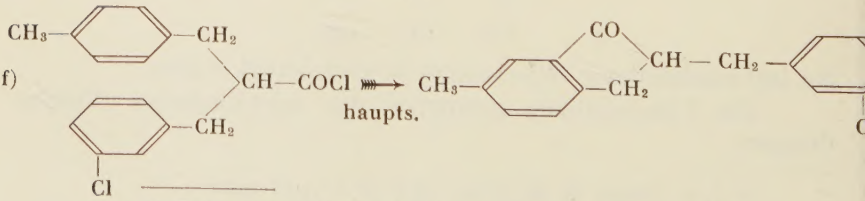




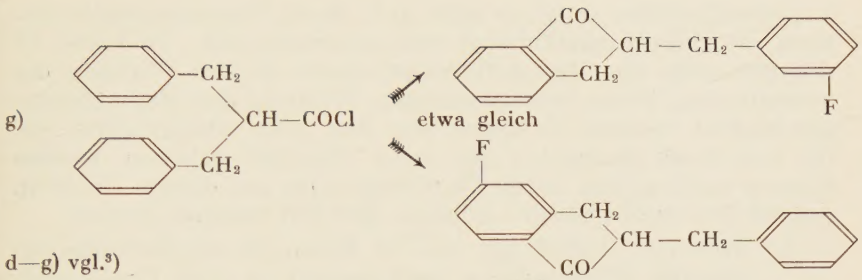
a—c) vgl.[2])



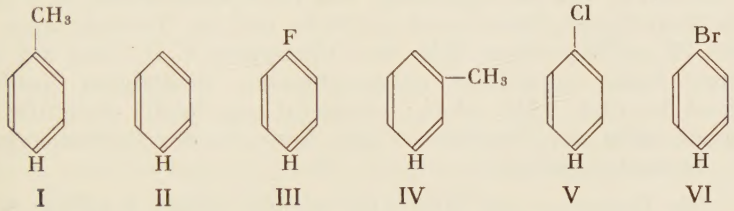


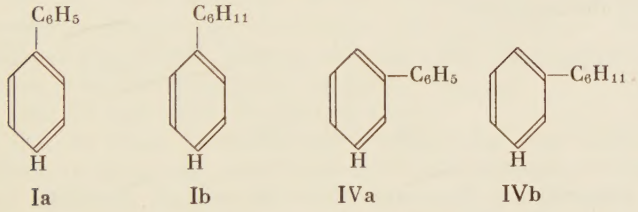


[2]) Reinsch u. Manz A 468, 277 1929



Aus dem Ergebnis kann abgeleitet werden, daß in den nachfolgend zusammengestellten aromatischen Verbindungen die Eignung der herausgeschriebenen Wasserstoffatome nach Friedel Crafts reagieren zu können in der angegebenen Reihenfolge von links nach rechts (I—VI) abnimmt:





Uebersieht man die Verhältnisse vom Standpunkt der modernen Elektronenlehre, dann ist das Resultat nicht ohne weiteres verständlich, und insbesondere ist die gegenseitige Stellung sehr auffallend, die die Reste I, II und IV einnehmen: als allgemeines Resultat, das durch zahlreiche Untersuchungen genügend gestützt erscheint, kann man wohl heute annehmen, daß der aromatische Kern Elektronen anziehend, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe Elektronen abstoßend wirkt. Da sich nun ein Wasserstoffatom für den Umsatz mit Chlor umso geeigneter erweisen sollte,

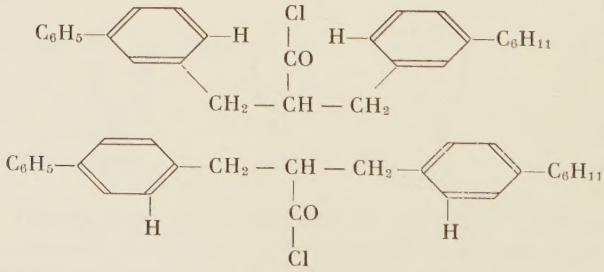
[3]) Friedsam B 65, 1680 1932

je protonähnlicher es ist, so sollte in II dieser Protoncharakter also auch die Umsetzungsfähigkeit eine maximale sein. In I und IV dagegen sollte der Protoncharakter durch die der Wirkung des aromatischen Kerns entgegengesetzte Wirkung der Methylgruppe geschwächt werden. Es liegen also hier noch Unklarheiten vor, die nur durch Sammeln von mehr Material behoben werden können und aus den vielen Einzelfragen, die auf diesem Gebiet in Angriff genommen werden können, griff ich folgende heraus:

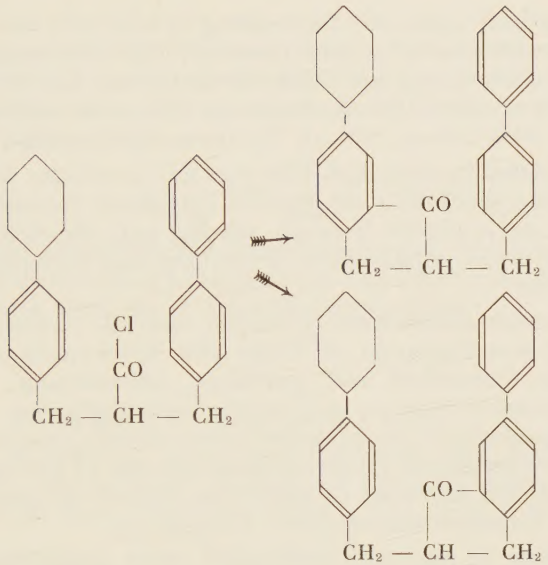
1.) Welchen Einfluß übt eine zu einem Wasserstoffatom m-ständige Phenylgruppe im Vergleich zu einer Cyclohexylgruppe auf dieses Wasserstoffatom aus, und
2.) in welchem Sinne wirkt eine Aethylgruppe im Vergleich zu einer Methylgruppe auf ein m-ständiges Wasserstoffatom?

Wenn das vorhin über die Wirkung eines aromatischen Kerns und einer Alkylgruppe Gesagte richtig ist, dann muß ein Unterschied in der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in I oder IV zu Tage treten, wenn man an Stelle von der Methylgruppe in I oder IV auf der einen Seite den Phenylrest C_6H_5 und auf der anderen Seite einen ihm entsprechenden, gesättigten Kohlenstoffrest benutzt. Als solcher erscheint aus leicht ersichtlichen Gründen nicht der Hexylrest C_6H_{13} sondern der Cyclohexylrest C_6H_{11} besonders geeignet.

Die Untersuchung läuft also darauf hinaus folgende Verbindungen darzustellen:



und die Umsetzungsfähigkeit der herausgeschriebenen Wasserstoffatome zu prüfen. Um die Verhältnisse zu prüfen, mußte von einem Vergleich der p-substituierten Reste Abstand genommen werden, da das dazu nötige Material zur Zeit nicht beschafft werden kann, aber eine kurze Ueberlegung zeigte, daß eine auf den Vergleich von IVa und IVb (s. Seite 7) hinzielende Untersuchung möglich sein müsse. Es ist dazu notwendig, das nachstehende Säurechlorid darzustellen:



und zu untersuchen, in welchem Verhältnis es sich im Sinne des oberen und des unteren Pfeils intramolekular verändert.

Diese Aufgabe erwies sich als lösbar.

Um zu der fraglichen Säure zu kommen, mußten in den Malonester nacheinander die Reste $C_6H_{11}C_6H_4CH_2$— und $C_6H_5 \cdot C_6H_4CH_2$— eingeführt werden und dazu die entsprechenden Chloride bzw. Bromide gewonnen werden.

Das ist auf zwei Wegen möglich.

Um zu einer aromatischen Verbindung von Benzylchloridcharakter zu kommen, geht man entweder aus von einem aromatischen Aldehyd, disproportioniert ihn nach Cannizzaro und verwandelt den neben der Säure entstehenden Alkohol in das Chlorid, oder man bedient sich der Einwirkung von CH_2O+HCl auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff. Die für mich in Betracht kommende Verbindung

ist vor einer Reihe von Jahren von H. Engel[4]) über den zugehörigen Aldehyd

[4]) A 436, 299 1924

erhalten worden. Aber die Gewinnung erwies sich als mühsam. Etwas später haben Nelles und Irmisch[5]) die Chlormethylverbindung durch Einwirkung von Trioxymethylen und Chlorwasserstoff auf Diphenyl erhalten. Die Ausbeute an Monochlormethylprodukt betrug etwa 20% neben 12% an Dichlormethylprodukt.

Ich versuchte zunächst, das von mir benötigte Monochlormethylprodukt ebenfalls nach diesem Verfahren darzustellen, gab dies jedoch nach einem Versuch wieder auf, da sich die Aufarbeitung als recht umständlich erwies und mit Materialverlusten verknüpft war.

Wesentlich angenehmer gestaltete sich die Arbeitsweise bei Verwendung von Formalin an Stelle von Trioxymethylen. Nach verschiedenen Versuchen und jeweiliger Abänderung der Versuchsbedingungen erwies es sich als am vorteilhaftesten, möglichst ohne ein organisches Lösungsmittel unter Zusatz von konz. Salzsäure bei einer möglichst langen Reaktionsdauer zu arbeiten. Sehr wesentlich für die Ausbeute ist selbstverständlich ein gutes Durchmischen der Reaktionsmasse durch Turbinieren.

So gelang es mir nach anfänglich recht mangelhaften Ausbeuten das Monochlormethylprodukt des Diphenyls in 32%iger Ausbeute zu erhalten. Anschließend gebe ich eine Uebersicht über die Versuchsergebnisse:

Mol Formalin	Reaktionsdauer	Lösungsmittel	Ausbeute an Monochlormethyl-produkt
1) 3,5 Mol	7 Stdn.	Benzol (40 g)	2%
2) 5 Mol	20 „	Benzol (40 g)	12%
3) 10 Mol	20 „	Dioxan	10%
4) 10 Mol	20 „	ohne Lösungsmittel	27%
5) 2,5 Mol	20 „	ohne Lösungsmittel + Zusatz v. 250 ccm HClkonz.	32%

Gegenüber dem Arbeiten mit Trioxymethylen hat dieses Verfahren den Nachteil, daß die Reaktion viel mehr Zeit beansprucht, dafür ist aber, wie schon gesagt, die Aufarbeitung wesentlich bequemer durchzuführen, und man hat den Vorteil, den nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff wieder in reiner Form zurückzuerhalten. Da sich auch wenig an Dichlormethylverbindung bildet, hat man fast gar keinen Materialverlust. Dieses Verfahren ist daher in allen Fällen, wo es auf die Darstellung des Monochlormethylproduktes

[5]) B 66, 1471 1933

ankommt, von Vorteil. Ich habe, da eine quantitative Trennung des Diphenyls von der Chlormethylverbindung durch Destillation nicht möglich ist, mich zur Bestimmung der Ausbeute an letzterem Produkt seines Umsatzes mit Diäthylamin bedient, wobei ein Umsetzungsprodukt:

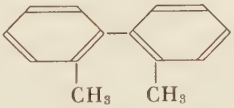
resultiert, das säurelöslichen Charakter besitzt. Ich habe bei dieser Gelegenheit durch Rückwärtsspaltung der Diäthylaminverbindung mit Bromcyan auch die Brommethylverbindung

gewonnen, die so leicht erhalten werden kann.

Das ist wichtig, weil die Umsetzung des Diphenyls mit CH_2O+HBr, wie kürzlich im hiesigen Institut[6]) gefunden wurde, vorwiegend zu einer doppelten Substitution unter Bildung von

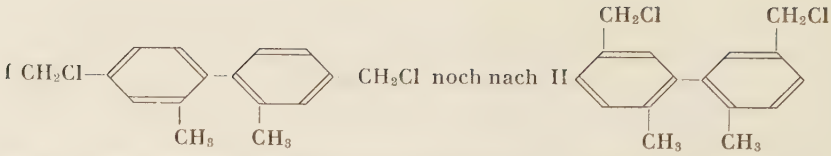
führt.

Im Anschluß an die Untersuchung des Diphenyls habe ich die Gelegenheit benutzt, um auf dem Gebiete der CH_2O+HCl-einwirkung eine Frage zu klären, die meines Wissens bis jetzt noch nicht in Angriff genommen worden ist, nämlich, wohin der CH_2Cl-Rest hindirigiert wird, wenn der aromatische Kern sowohl Methyl als auch Phenyl als Substituenten trägt. Ich wählte zu diesem Zweck das o-Ditolyl,



das ich in der üblichen Weise der Einwirkung von CH_2O+HCl unterwarf. Aus der Reaktionsmasse gelang es mir, eine Verbindung zu isolieren, die in der erwarteten Weise durch Eintritt von 2 CH_2Cl-Gruppen gebildet worden war. Sie erwies sich aber nicht als einheitlicher Stoff, sondern als Gemisch. Die Oxydation führte zu einer unscharf schmelzenden Diphenyltetracarbonsäure, die in Form ihres Esters analysiert werden konnte, aber deutlich zeigte, daß die Dichlorverbindung weder einheitlich nach

[6]) Dissertat. Arnold. 1936



gebaut war, sondern daß die CH_2Cl-Gruppen sich an verschiedene Stellen im Molekül begeben hatten. Die dirigierende Wirkung der aromatischen und der aliphatischen Reste bei der CH_2O- und HCl-Einwirkung scheint also nicht allzu verschieden zu sein.

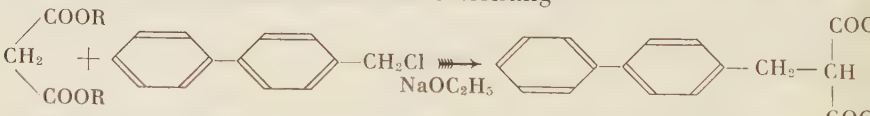
Auch beim Cyclohexylbenzol stehen zur Darstellung der Chlormethylverbindung zwei Wege offen:

1). Die Chlormethylierung des Kohlenwasserstoffes mit CH_2O und HCl und

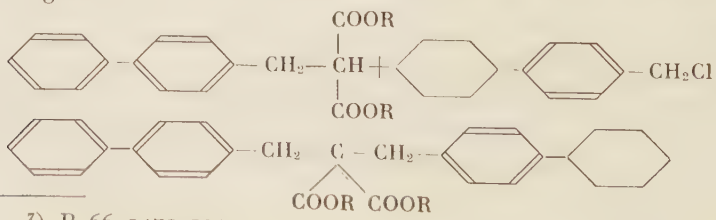
2). Die Disproportionierung des Aldehyds.

Es ist wahrscheinlich, daß der Cyclohexylbenzaldehyd eine glatte Cannizzarosche Reaktion erleiden wird. Er wurde von Nelles und Irmisch[7]), mit Hilfe der Dinesmann'schen Chloralmethode gewonnen; ich habe aber, da er nicht leicht zugänglich ist, von diesem Wege Abstand genommen und die Chlorverbindung mit wässrigem CH_2O und HCl dargestellt. Ich erhielt eine Ausbeute von nur 14,6% an Monochlormethylverbindung, während Nelles und Irmisch mit Hilfe von Trioxymethylen und Chlorwasserstoff eine Ausbeute von 50% erzielen konnten.

Für die Synthese der oben erwähnten Säure (VII) bot sich, wie bereits erwähnt, der Weg der Malonestersynthese. Von den 2 Varianten dieses Weges wählte ich diejenige, bei der in das Molekül des Malonesters nach der Gleichung



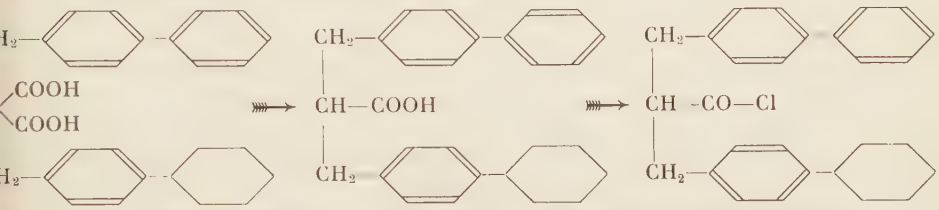
zuerst der Phenylbenzylrest eingeführt wurde. Die Ausbeute betrug 65% der Theorie. Dann wurde in der üblichen Weise durch Einwirkung von Cyclohexylbenzylchlorid der Cyclohexylbenzylrest eingeführt



[7]) B 66, 1471 1933

wobei die Ausbeute 63% betrug.

Verseifung, Decarboxylierung und Einwirkung von Thionylchlorid lieferten dann im Sinne der Formeln



dasjenige Produkt, dessen Verhalten nun den eigentlichen Gegenstand der Untersuchung bilden sollte.

Bei einem kleinen Vorversuch stellte ich fest, daß schon eine einmalige Destillation des Säurechlorids im Hochvakuum eine weitgehende Ketisierung unter HCl-Entwicklung herbeiführt und daß das Produkt dieser Ketisierung ein Gemisch darstellt.

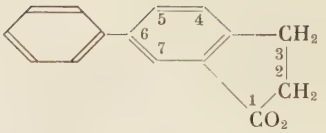
Um Anschluß an die eingangs erwähnten Versuche (Seite 6/7) zu gewinnen, untersuchte ich den Vorgang mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion und stellte dabei fest, daß der mit Aluminiumchlorid erfolgende HCl-Austritt in der Tat nach den 2 Richtungen verläuft, die vorhin angegeben worden sind. Die Trennung der Produkte ist eine überraschend einfache. Sie gelingt durch Behandlung mit Methanol, wobei das eine, das durch ein bei 219° schmelzendes 2,4-dinitrophenylhydrazon charakterisiert ist, fest und scharfschmelzend herausgearbeitet (117/119°) werden kann, während das andere ölige durch ein ebenso scharf, aber tiefer schmelzendes (108/111°) 2,4-dinitrophenylhydrazon charakterisiert werden konnte. Mengenmäßig verhalten sich das feste und das ölige Keton wie 30 : 70.

Die Frage, die nun zu beantworten war, lautete: welche Formel kommt dem einen und dem andern Keton zu?

Diese Frage konnte auf dem Wege der Synthese gelöst werden.

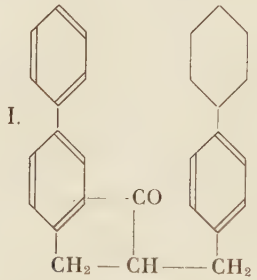
I. Geht man vom Phenylbenzylmalonester aus

und führt ihn durch Verseifung, Decarboxylierung, Darstellung des Säurechlorids und intramolekularen Friedel Crafts'schen Ringschluß in das 6-Phenylhydrindon

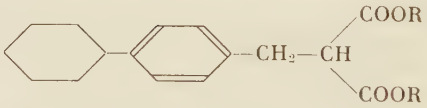


über, so läßt sich in diesem die zum Carbonyl benachbarte CH_2-Gruppe in der üblichen Weise mit Aldehyden, also auch mit Cyclohexylbenzaldehyd, kondensieren. Den Cyclohexylbenzaldehyd stellte ich nach der schon erwähnten Chloralmethode dar. Die Zufuhr von 2 Atomen katalytisch angeregtem Wasserstoff zu dem Kondensationsprodukt ergibt ein Hydrindonderivat nachstehender Formel:

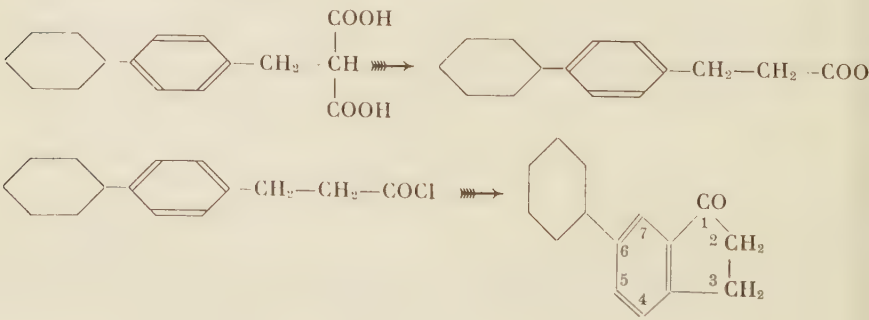
I.



II. geht man aus vom Cyclohexylbenzylmalonester

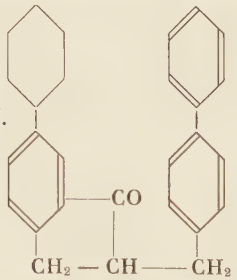


und formt diesen durch Verseifen, Decarboxylieren, Säurechloriddarstellung und Ringschluß im Sinne nachstehender Formeln zum 6-Cyclohexylhydrindon um



kondensiert nunmehr mit Phenylbenzaldehyd und führt dem Kondensationsprodukt 2 Atome Wasserstoff zu. Man erhält so ein dem vorhergehenden isomeres Keton der Hydrindonreihe.

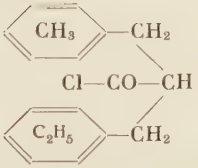
II.



Es zeigt sich nun, daß diejenige Verbindung, welche fest und kristallisiert erhalten war, und das im geringeren Umfange entstandene Produkt der Reaktion darstellte, identisch war mit dem Keton II, die ölige mit dem zweiten Keton I.

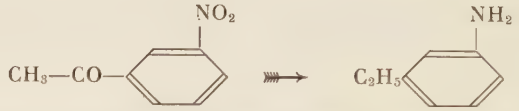
Das bedeutet, daß der Ringschluß tatsächlich mehr in der Richtung des durch Phenyl als durch Cyclohexyl substituierten Benzolringes gegangen war, ganz entsprechend dem, was man — wie eingangs erwähnt — auf dem Boden der elektronischen Betrachtung der Vorgänge zu erwarten hatte.

Versuchsreihen, wie die vorhin beschriebene, lassen sich in weiten Grenzen variieren, und ihre Durchführung nach verschiedenen Richtungen wird sicher die Vertiefung unserer Kenntnisse über das verwickelte Spiel der Kräfte in einem organischen Molekül fördern. Ich faßte von diesem Gesichtspunkte aus den Gedanken, den Einfluß zu verfolgen, der theoretisch vom Elektronenstandpunkt aus sich voraussagen läßt, nämlich den des Methyls und eines größeren Restes, in erster Linie des Aethyls zu vergleichen. Alles, was wir heute wissen, spricht dafür, daß die elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe größer als die der Aethylgruppe sein muß, sodaß daher in einer Verbindung von der allgemeinen Formel



vermutlich der Ringschluß mehr nach dem äthylhaltigen Benzolkern hin eintreten wird. Ich mußte leider diesen Arbeitsplan aus Gründen der Materialbeschaffung und der mir zur Verfügung

stehenden Zeit aufgeben. Wohl sind die drei Methylbenzylchloride, die als Bausteine für eine Verbindung wie die obenstehende in Betracht kommen, leicht zu haben, umso schwieriger aber ist die Beschaffung der äthylhaltigen Bausteine. Ich überzeugte mich insbesondere, daß der Weg, der in nachstehenden Formeln zum Ausdruck kommt, mit so schlechten Ausbeuten schon in der zweiten Etappe verläuft, daß die Durchführung der Reaktion in einem genügend großen Maßstabe kaum zu überwältigende Schwierigkeiten bietet:



Ich habe unter diesen Umständen, zumal ich vor der Notwendigkeit stand, wegen der Emeritierung von Herrn Professor v. Braun bis zum 1. August 1935 mit meiner experimentellen Arbeit fertig zu sein, auf die Durchführung dieser Versuchsreihe verzichtet und eine andere an ihrer Stelle gewählt, die auf ganz anderem Gebiete liegt.

II.

Es ist auffallend, daß in der wissenschaftlichen Literatur so gut wie gar nichts über die Umsetzung von flüssigem Ammoniak mit organischen Halogenverbindungen bekannt ist. Das flüssige Ammoniak ist heute ein so billiger, leicht zugänglicher Stoff, daß es lohnend erscheint, seine Fähigkeiten als Aminierungsmittel genauer zu prüfen. Diese Prüfung ist im hiesigen Institut in letzter Zeit mit einigen wahllos herausgegriffenen Halogenverbindungen durchgeführt worden, führte aber zu keinem klaren Bild. Zuweilen konnte in vorzüglicher Ausbeute ein primäres Amin gefaßt werden, zuweilen sank seine prozentuale Menge sehr stark und es traten, wie bei der Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak an Stelle von primären Basen vorwiegend sekundäre und tertiäre auf. Der Gegenstand verlangte also nach einer systematischen Bearbeitung, und es ist mir durch eine verhältnismäßig bescheidene Zahl von Versuchen gelungen, diese Klarheit zu erreichen. Das Resultat, das sich aus meinen Versuchen ergeben hat, besagt, daß ein niedrigmolekulares Halogenalkyl in verhältnismäßig geringem Umfange von flüssigem Ammoniak in ein primäres Amin verwandelt wird, während der größte Teil zum sekundären Amin wird. In dem Maße wie das Molekulargewicht steigt, nimmt die Ausbeute an primärer Base

zu, wie sich besonders deutlich aus folgender Nebeneinanderstellung ergibt:

Halogenalkyl	Ausbeute an primärer Base.
$C_5H_{11}Br$	10%
$C_8H_{17}Br$	45%
$C_{10}H_{21}Br$	35%
$C_{12}H_{25}Br$	88%

Ich möchte bemerken, daß es auf den Charakter des Halogenids gar nicht ankommt, denn das p-Phenylbenzylchlorid liefert auch mit flüssigem Ammoniak die zugehörige primäre Base im Betrage von fast 80%, also nicht viel weniger als das Dodecylbromid. Vielleicht ist die Erklärung dafür, daß die Beweglichkeit und Umsetzungsfähigkeit mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, darin zu suchen, daß bei der tiefen Temperatur des flüssigen Ammoniaks ein höhermolekulares Amin $R—NH_2$ sich nur ungern weiter mit einem höhermolekularen Bromid oder Chlorid umsetzt. Arbeitet man mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak bei höherer Temperatur, so wird auch die zur sekundären Base führende Reaktion erleichtert, und sie tritt dann in der Tat ein. Mein Befund, daß höhermolekulare Halogenverbindungen, ohne Rücksicht auf ihre chemische Natur, in so glatter Weise mit flüssigem Ammoniak zu primären Basen führen, hat, wie ich zum Schluß erwähnen möchte, bei Versuchen, die im hiesigen Institut gleichzeitig mit meinen Versuchen unternommen worden sind, zu präperativ recht interessanten Ergebnissen geführt[8]).

[8]) Dissert. Warne u. Pohl.

Praktischer Teil.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

A. I. Diphenyl.

1) Chlormethylierung mit Hilfe von Trioxymethylen. . . 21
2) Umsetzung mit Formalin u. Salzsäure (optimale Bedingungen) 21
3) Umsetzung des Chlormethylproduktes mit Diäthylamin. . 22
4) Bromcyanspaltung der Base $C_{17}H_{21}N$. . . . 22

II. o-Ditolyl.

1) Darstellung. 23
2) Chlormethylierung mit Formalin und Salzsäure. . . 24
3) Umsetzung des Chlormethylproduktes mit Diäthylamin. . 24
4) Oxydation der Base zur Säure. 25
5) Veresterung der Säure. 25
6) Verseifung des Esters. 25

III. Cyclohexylbenzol.

1) Darstellung. 26
2) Chlormethylierung mit Formalin und Salzsäure. . . 26
3) Umsetzung des Chlormethylproduktes mit Diäthylamin. . 26

IV. Cyclohexylbenzyl-phenylbenzyl-essigsäure.

1) Phenylbenzylmalonsäurediäthylester. . . . 28
2) Einführung des Cyclohexylbenzylrestes. . . . 28
3) Verseifung des Esters. 29
4) Decarboxylierung. 29
a) Säurechlorid und Ringschluß dch. Destillation. . . 29
b) Säurechlorid und Ringschluß n. Friedel-Crafts. . . 30

V. 6-Phenylhydrindon und Kondensation mit Cyclohexalbenzaldehyd.

1) Verseifung des Phenylbenzylmalonesters. . . . 32
2) Decarboxylierung. 32
3) Säurechlorid. 33

Seite

4) Ringschluß zum 6-Phenylhydrindon. 33
5) Darstellung des Cyclohexylbenzaldehyds. . . . 34
6) Kondensation. 35
7) Hydrierung. 35

VI. 6-Cyclohexylhydrindon und Kondensation mit Diphenylaldehyd.

1) Cyclohexylbenzylmalonsäurediäthylester. . . . 36
2) Verseifung. 36
3) Decarboxylierung. 36
4) Säurechlorid. 37
5) Ringschluß zum 6-Cyclohexylhydrindon. . . . 39
6) Darstellung des Diphenylaldehyds. 38
7) Kondensation mit Diphenylaldehyd. 40
8) Hydrierung. 40

VII. Darstellung von m-Aminoäthylbenzol. 41

B. Umsetzung von organischen Halogenverbindungen mit flüssigem Ammoniak.

1) p-Phenylbenzylchlorid 42
2) n-Amylbromid. 43
3) n-Octylbromid. 44
4) n-Decylbromid. 45
5) n-Dodecylbromid. 47

A.

I. Diphenyl.

1) Chlormethylierung des Diphenyls mit Hilfe von Trioxymethylen[9]).

In eine Mischung von 75 g Diphenyl, 100 g gut getrocknetem Trioxymethylen und 70 g Zinkchlorid wurde unter Zusatz von Petroläther bei Zimmertemperatur 1 Std. Chlorwasserstoff eingeleitet. Es hatte sich eine grau-braune zähe Masse gebildet, die fest an der Kolbenwand haftete. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen, ausgeäthert und mit verd. Ammoniak, verd. Salzsäure und mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach dem Trocknen der Aetherlösung und dem Verdampfen des Aethers wurden 52 g eines gelbbraunen Oels erhalten. Dies wurde unter 0,6 mm destilliert.

1) 120—160° 28 g farbl. Oel, das bald zu einer farbl. Masse erstarrte

2) 180—200° 23,5 g dunkelbraunes Oel.

Analyse von 1) 300 mg ergaben 200 mg AgCl

$C_{13}H_{11}Cl$ Ber.: 17,5% Cl

Gef.: 16,5% Cl

Obige 28 g enthalten demnach 26 g Mono-Chlor-methylverbindung d. h. 26% d. Th.

2) Umsetzung des Diphenyls mit Formalin und Salzsäure.

(optimale Bedingungen Tab. S. 10, No. 5)

In eine Mischung von 75 g gepulvertem Diphenyl, 100 ccm Formalin (2,5 Mol) und 250 ccm konz. Salzsäure wurde unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad 20 Std. ein lebhafter HCl-Strom eingeleitet. Dabei wurde die Mischung zum Schluß ziemlich zähflüssig. Nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes wurde dieses in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Ammoniak, verd. Salzäure und Wasser mehrmals gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene gelbe Oel wurde im Hochvakuum bei 0,3 mm destilliert:

1) bis 120° 20 g farbl. feste Masse halogenfrei

2) 120—130—160° 53 g „ „ „ halogenhaltig

3) ca. 2 g fester brauner Rückstand.

---

[9]) J. v. Braun u. Nelles B. 66, 1461 1933

3) Umsatz der Fraktion 2) mit Diäthylamin.

Von der Fraktion 2) wurden 7 g mit 10 g Diäthylamin unter Rückfluß 6 Std. auf dem Wasserbad in schwachem Sieden gehalten. Es hatten sich feine farblose Nadeln gebildet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde salzsauer gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Aetherlösung über Calciumchlorid und Abdampfen des Aethers wurden 2,5 g eines farblosen Oels erhalten, das nach kurzer Zeit zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmelzpunkt 70/71° erstarrte und halogenfrei war. (Diphenyl). Aus der salzsauren Lösung wurden durch Alkalischmachen, Ausäthern und Abdestillieren des über Aetzkali getrockneten Lösungsmittels 4,8 g eines gelben Oels erhalten.

Die Destillation bei 0,4 mm lieferte:

1) 146—150° 4,7 g gelbe Flüssigkeit
2) Rückstand ganz gering.

In obigen 7 g sind demnach 4,3 g CH_2Cl-Verbindung enthalten, in den 53 g also 32,5 g, d. h. etwa 32% der Theorie.

Analyse: 3,894 mg Substanz ergaben 0,201 ccm Stickstoff
$t = 15°$ $p = 757$ ccm
$C_{17}H_{21}N$ Ber.: 5,85% N
Gef.: 6,09% N

Pikrat.

Die Base wurde in wenig Aether gelöst und tropfenweise mit ätherischer Pikrinsäure versetzt, wobei sich gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 101—102° abschieden, die sehr leicht in Essigester und Benzol löslich waren.

Analyse: 30,2 mg Substanz ergaben 3,06 ccm Stickstoff
$t = 21°$ $p = 755$ mm
$C_{23}H_{24}N_4O_7$ Ber.: 11,95% N
Gef.: 11,69% N

Salzsaures Salz.

Die Substanz wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf ein weißer Niederschlag entstand, der sich beim Erwärmen löste und beim Abkühlen wieder ausfiel. Auf Ton gepreßt zeigten die Kristalle einen Schmelzpunkt von 231°.

Analyse: 32,6 mg Substanz lieferten 17,3 mg AgCl
$C_{17}H_{22}NCl$ Ber.: 12,88% Cl
Gef.: 13,13% Cl

4) Bromcyanspaltung der Base $C_{17}H_{21}N$.

Zu 4,5 g der tertiären Base wurden unter schwachem Kühlen 2 g Bromcyan zugegeben. Dabei löste sich dieses auf unter Dunkelfärbung der Reaktionsmasse. Daraufhin wurde noch 1/4 Std.

auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten die feste zähe braune Masse mit Aether verrieben. Ein Teil löste sich, während ein zäher brauner Rückstand ungelöst blieb. Dieser löste sich in Alkohol und wurde mit Aether ausgefällt. Es fiel ein ganz geringer feinkörniger Niederschlag aus, der unberücksichtigt wurde. Um etwa unumgesetzte Base zu entfernen, wurde die Aetherlösung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und die beiden Schichten im Scheidetrichter von einander getrennt. Die schwefelsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, worauf sich eine ganz geringe Menge farbloser Flocken abschied (weniger als 0,1 g). Die Aetherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Aethers 4,5 g eines, teils festen, teils flüssigen Rückstands erhalten. Das Diäthylcyanamid wurde im Wasserstrahl-Vacuum abdestilliert und der Rückstand in Aether aufgenommen. Diesen ließ man verdunsten, worauf eine gelbliche Kristallmasse (2,3 g) zurückblieb, die, auf Ton gepreßt, ab 60° sinterte und einen Schmelzpunkt von 69—75° zeigte. Dieselbe löste sich in der Kälte in Aceton, Aether, Toluol und Benzol auf. Aus der Acetonlösung fiel sie auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Analyse: 8,540 mg Substanz ergaben 6,00 mg AgBr.

$C_{13}H_{11}Br$	Ber.: 32,39% Br
	Gef.: 29,9 % Br

Daraufhin wurde die Kristallmasse bei 0,75 mm destilliert, wobei bei 140° ein Oel überging, das teilweise schon im Rohr erstarrte (1,9 g, d. h. 42%). Zum Schluß stieg die Temperatur rasch auf 160°. Nach dem Lösen in Aceton und Fällen mit wenig Wasser zeigte die Substanz, auf Ton gepreßt, einen Schmelzpunkt von 81/82°.

Analyse: 37 mg Substanz ergaben 27,91 mg AgBr

$C_{23}H_{11}Br$	Ber.: 32,39% Br
	Gef.: 32,10% Br

II. Ditolyl.

1) Darstellung des o-Ditolyls[10]).

40 g o-Jodtoluol und 40 g Kupferbronze wurden in der Bombe 12 Std. auf 230° erhitzt. Der Bombeninhalt bestand danach aus einer dunklen Flüssigkeit über einer Kupfer-Kupferjodürschicht. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert und nach dem

[10]) Ullmann A 332, 42 1904

Verdampfen des Aethers ein dunkles Oel erhalten, das bei 15 mm destilliert wurde.

1.) 100° gelbe Flüssigkeit
2.) 130—140° gelbl. „ 10 g d. h. 60% d. Th.
3.) Rückstand ca. 0,5 g.

2) Chlormethylierung von o-Ditolyl.

10 g Ditolyl wurden mit 10,2 cm³ Formalin (2,5 Mol) und 55 cm³ Salzsäure versetzt und in diese Mischung 30 Std. lang ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom unter Turbinieren und Erwärmen auf dem Wasserbad eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und das ausgeschiedene dunkelbraune Oel ausgeäthert. Die Aetherlösung wurde zweimal mit Wasser gewaschen und darauf über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde ein gelbes Oel erhalten, das bei 0,6 mm destilliert wurde.

1.) 85—**110**—125° 6,3 g gelber Cl-freier Vorlauf
2.) 140—173° 2,9 g gelbes Oel Cl-haltig
3.) Rückstand sehr gering. 20,8% d. Th.

Fraktion 2) wurde nochmals bei 0,6 mm destilliert

1.) 111—125° 0,7 g gelb, flüssig, Cl-frei
2.) 138—145° gelbes Cl-haltiges Oel
3.) Rückstand ca. 0,1—0,2 g gelb — flüssig.

Analyse von 2.) 80,1 mg Substanz ergaben 50,9 mg AgCl

Cl berechnet für Monoprodukt Cl = 15,40%
Gefunden Cl = 15,71%

3) Umsetzung mit Diäthylamin.

1,8 g der Fraktion 2) wurden mit 8 g Diäthylamin 5 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Daraufhin wurde mit Wasser verdünnt, salzsauer gemacht, worauf eine klare Lösung entstand, die ausgeäthert wurde. Die Aetherlösung ergab nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers keinen Rückstand.

Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, worauf ein gelbes Oel entstand, das ausgeäthert und über Calciumcarbonat getrocknet wurde. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde bei 0,4 mm destilliert:

1) 140—144—165° 1,65 g gelbes Oel
2) Rückstand keiner.

Chlorhydrat.

Ein Tropfen der Base wurde in Aether gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt, worauf sich ein Oel abschied. Der Aether wurde dar-

aufhin abgedampft und der Rückstand in wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schied sich nichts aus. Bei Zusatz von Aether trat eine ölige Abscheidung ein.

Das Pikrat konnte ebenfalls nur ölig erhalten werden.

4) Oxydation der Base zur Säure.

0,9 g der Base, 6,6 cm^3 Salpetersäure und 13 cm^3 Wasser wurden 6 Std. in der Bombe auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand danach aus einer gelblichen Flüssigkeit und wenig gelben Kristallen. Alles zusammen wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und nochmals eingedampft. Es blieb ein Rückstand von 0,75 g gelber Kristalle.

Der Schmelzpunkt war sehr unscharf. Die Substanz fing bei 145° an zu schmelzen.

5) Veresterung der Säure.

0,75 g Säure wurden in 35 ccm Methanol gelöst und in die Lösung zwei Std. Chlorwasserstoff unter Erwärmen auf dem Wasserbad eingeleitet. Die entstandene gelbe klare Lösung wurde auf Eis gegossen, worauf sich ein klebriges Produkt abschied, das in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Aethers wurden 0,55 g eines klebrigen Rückstandes erhalten. Die Destillation im Hochvacuum ergab:

1.) keinen Vorlauf.
2.) 134—143° gelbe Flüssigkeit 0,3 g
3.) Rückstand braun, zäh, 0,2 g.

Analyse: 31,5 mg Substanz ergaben 14,2 mg H_2O u. 71,3 mg CO_2

$C_{20}H_{28}O_8$ Ber.: 62,17% C 4,70% H
Gef.: 61,72% C 5,05% H

6) Verseifung des Esters.

0,3 g des Esters wurden mit 4 cm^3 konz. Salzsäure 2 Std. in der Bombe bei 115° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand danach aus einem braunen öligen Produkt und einer klaren wässrigen Lösung. Alles zusammen wurde eingedampft, danach mit Wasser versetzt und noch dreimal mit Wasser eingedampft. Der Rückstand war noch nicht ganz fest. Es wurde deshalb über Nacht im Exsikkator stehen gelassen und so wurde ein fester glasiger Rückstand erhalten, (0,25 g), der einen Schmelzpunkt von 150 bis 190° zeigte.

III. Cyclohexylbenzol.

1) Darstellung von Cyclohexylbenzol[11]).

In einer dickwandigen Glasflasche, die mit einem doppeltdurchbohrten Korken verschlossen war, wurden 300 g reines Benzol, 30 g zu einem feinen Pulver zerstoßenes Aluminiumchlorid und 150 g Cyclohexylbromid zur Reaktion gebracht.

Durch den Korken führten ein Tropftrichter und ein Chlorcalciumrohr. Die Flasche wurde in Eiswasser gestellt, bis das tropfenweise Zugeben des Cyclohexylbromids beendet war. Dann ließ man die Flasche bis zur Beendigung der lebhaften HBr-Entwicklung bei Zimmertemperatur stehen. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, die beiden Schichten getrennt und die obere abwechselnd mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Die Benzollösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und dann der Ueberschuß des Benzols soweit als möglich auf dem Wasserbad eingedampft. Das Uebrige wurde bei 30 mm fraktioniert:

1.) bis 132° 4 g farbl. Flüssigkeit
2.) 132° 90 g „ „
3.) Rückstand rotbraunes Oel, das nach längerem Stehen kristallisierte.

2) Chlormethylierung des Cyclohexylbenzols.

In eine Mischung von 100 g Cyclohexylbenzol, 250 ccm Formalin und 150 ccm konz. Salzsäure wurde unter Turbinieren und Erwärmen auf dem Wasserbade 20 Std. ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Zum Schluß war die Mischung ziemlich zähflüssig. Sie wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die Aetherlösung mit 2 n Sodalösung, verdünnter Salzsäure und mit Wasser mehrmals gewaschen, daraufhin über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers ein gelbes Oel erhalten, das im Hochvakuum bei 0,3 mm destilliert wurde.

1.) bis 100° 62 g farbl. Flüssigkeit
2.) 100—140° 50 g „ „
3.) Kaum ein Rückstand.

3) Umsetzung mit Diäthylamin.

6 g der Fraktion 2) wurden mit einem Ueberschuß von Diäthylamin 6 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Es hatten sich

[11]) Kursanow A 318, 311 1901

farbl. Kristalle in einer bräunlichen Flüssigkeit gebildet. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entstand eine hellbraune ölige Flüssigkeit, die ausgeäthert wurde. Die Aetherlösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers 2,9 g eines gelben Oels erhalten, das bei 10 mm destilliert wurde.

1.) 106—108° 2,8 g gelbes Oel
2.) Rückstand ganz gering.

Das Oel war halogenfrei.

Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und über Aetzkali getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wurden 3 g eines rotbraunen Oels erhalten, das bei 0,4 mm destilliert wurde.

1.) 130—135° 2,8 g gelbes Oel
2.) Kaum ein Rückstand.

2,8 g der Diäthylaminverbindung entsprechen
2,3 g der Chlormethylverbindung.

In 50 g sind demnach 19 g der Chlormethylverbindung enthalten; Die Umsetzung beträgt 14,6% der Theorie.

Analyse von 1.) 29,3 mg Substanz ergaben 1,53 cm³ Stickstoff
p = 750 mm, t = 21°

$C_{17}H_{27}N$ Ber.: 5,71% N
Gef.: 5,92% N

Chlorhydrat der Base.

Es wurde versucht, das salzsaure Salz mit verdünnter Salzsäure zu erhalten. Das Salz war aber leicht löslich in Wasser und auf diesem Weg nicht zu fassen. Mit Hilfe von aetherischer Salzsäure wurde das Salz kristallin erhalten und zeigte einen Schmelzpunkt von 177—178°.

Analyse: 30,3 mg ergaben 31 mg AgCl
$C_{17}H_{28}NCl$ Ber.: 12,61% Cl
Gef.: 12,53% Cl

Pikrat.

Ein Tropfen der Base wurde in absolutem Aether gelöst und hierzu tropfenweise ätherische Pikrinsäure gegeben. Erst nach längerem Stehen schied sich das Pikrat kristallin ab und zeigte nach dem Pressen auf Ton einen Schmelzpunkt von 80 bis 81°. Dieses löste sich leicht in Benzol, Methanol und Essigester.

Analyse: 29,3 mg ergaben 3,00 ccm Stickstoff, t=21°, p=750 mm
$C_{23}H_{30}N_4O_7$ Ber.: 11,82% N
Gef.: 11,73% N

IV. Cyclohexylbenzyl-phenylbenzyl-essigsäure.

1) Phenylbenzylmalonester.

2,8 g Natrium wurden in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung auf einen Guß 30 g (1,5 Mol) Malonsäurediäthylester hinzugegeben. Auf die gelbe Lösung ließ man 41 g des Chlormethylproduktes einwirken (Seite 21). Dieses enthielt, aus dem Umsatz mit Diäthylamin zu schließen, 25 g an Monochlormethylprodukt. Es bildete sich eine starke Trübung. Nach 15stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der überschüssige Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Abdampfen des Aethers erhaltene rotbraune Oel bei 0,3 mm destilliert.

1.) bis 130° (Malonester und Diphenyl)
2.) 180—195° 26,2 g gelbes Oel 65% d. Th.
3.) Rückstand ca. 2—3 g rotbraunes sehr zähes Oel.

2.) wurde nochmals destilliert:

1.) 165—170° gelbes Oel
2.) Kein Rückstand.

Analyse: 30,1 mg Substanz: 81,1 mg CO_2 17,9 mg H_2O
$C_{20}H_{22}O_4$ Ber.: 72,62% C 6,74% H
Gef.: 73,48% C 6,65% H

2. Einführung des Cyclohexylbenzylrestes.

1,8 g Natrium wurden in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und hierzu 26 g des Phenylbenzylmalonesters gegeben. Auf Zusatz eines Gemisches von Cyclohexylbenzol und Chlormethylcyclohexylbenzol, das, aus dem Umsatz mit Diäthylamin zu schließen, etwa 16 g reine Chlormethylverbindung enthielt, entstand eine starke Trübung. Es wurde 15 Std. auf dem Wasserbade erhitzt, darauf der überschüssige Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde ein gelbes Oel erhalten, das bei 0,3 mm destilliert wurde.

1.) bis 200° farbloses Oel
2.) 235—240° 25 g gelbl. Oel d. h. 63%
3.) Rückstand ca. 1 g braunes zähes Oel.

Analyse: 4.038 mg Substanz ergaben 2,80 mg H_2O 11,86 mg CO_2
$C_{33}H_{38}O_4$ Ber.: 79,51% C 7,63% H
Gef.: 79,22% C 7,66% H

3) Verseifung des Esters.

25 g des Esters wurden mit 6 Mol 50%iger Kalilauge unter Zusatz von 20 ccm Aethanol 8 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdampfen des Aethanols wurde ausgeäthert, um etwa unumgesetzten Ester zurückzuerhalten. Der Ester hatte sich aber restlos umgesetzt. Die alkalische Lösung wurde unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich ein gelblichbraunes Oel ab, das ausgeäthert und getrocknet wurde. Nach dem Verdampfen des Aethers wurden 22 g (d. h. 100%) eines gelben Oels erhalten.

4) Decarboxylierung.

6 g der Dicarbonsäure wurden eine Stunde im Oelbad bis auf 180° erhitzt. Dann war die CO_2-Entwicklung zu Ende und das erhaltene rotbraune zähe Oel wurde im Hochvacuum bei 0,7 mm destilliert.

1.) 260—264° 4,5 g zähes, gelbes Oel, das nach einiger Zeit zu einer farbl. Kristallmasse erstarrte, die, auf Ton gepreßt einen Schmelzpunkt von 45—47° zeigte.

2.) Rückstand ca. 0,5—1 g dunkelbraunes Oel.

Analyse: 3,836 mg Substanz ergaben 2,50 mg H_2O 11,85 mg CO_2

$C_{28}H_{31}O_2$ Ber.: 84,42% C 7,53% H

Gef.: 84,30% C 7,29% H

Derselbe Versuch wurde genau in derselben Weise nochmals wiederholt.

IVa) Umsetzung zum Säurechlorid und Ringschluß.

1 g der Säure wurde mit einem Ueberschuß Thionylchlorid eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlvacuum abdestilliert. Der Rest wurde bei 0,5 mm im Hochvacuum destilliert, wobei unter HCl-Entwicklung von 245° an ein gelbes Oel überging, das halogenfrei war. Als Rückstand blieben etwa 0,2 g eines dunkelbraunen zähen Oels. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen und mit 2 n Sodalösung durchgeschüttelt. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure entstand eine ganz geringe Trübung. Nach dem Ausäthern, Trocknen und Verdampfen blieb kein Rückstand. Die ursprüngliche Aetherlösung wurde über Natriumsulfat ge-

trocknet und nach dem Abdampfen des Aethers ein braunes Oel erhalten, das bei 0,3 mm destilliert wurde.

1.) 240—260° zähes gelbes Oel, das bald zu einer klebrigen Masse erstarrte. (halogenfrei).
2.) Rückstand dunkelbraunes Oel.

1 g der Säure wurde, wie vorher beschrieben, mit Thionylchlorid umgesetzt und das so erhaltene Chlorid bei 0,5 mm destilliert.

1.) 248—250° gelbes sehr zähflüssiges Oel
2.) 262—264° gelbes Oel, das nach kurzer Zeit zu einer klebrigen Masse erstarrte.
3.) Kaum ein Rückstand.

Zu 1.) Ein Teil von 1.) ergab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das bei 110° schmolz und ab 100° sinterte.
Es erwies sich als identisch mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Kondensationsproduktes von 6-Phenylhydrindon mit Cyclohexylbenzaldehyd und nachträglicher Hydrierung des Kondensationsproduktes (vgl. Seite 35).

Zu 2.) Ein Teil von 2.) wurde in reinem absoluten Methanol in der Hitze gelöst. Beim Erkalten schieden sich farblose Kristalle ab, die einen Schmelzpunkt von 114—115° zeigten und ab 110° sinterten.

Die Mischprobe mit dem durch Kondensation von 6-Cyclohexylhydrindon und p-Phenylbenzaldehyd erhaltenen Kondensationsproduktes und nachträglicher Hydrierung desselben zu dem Keton vom Schmelzpunkt 120—121° ergab einen Mischschmelzpunkt von 115—117° (Seite 40).

IVb) Umsetzung zum Säurechlorid und Ringschluß nach Friedel Crafts.

4,5 g der Monocarbonsäure wurden mit einem Ueberschuß von Thionylchlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 30° begann die SO_2- und HCl-Entwicklung, gleichzeitig löste sich die Säure auf. Nach etwa einer Stunde war die Reaktion beendet. Ohne die erhaltenen 4,5 g Säurechlorid zu destillieren, wurden diese nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids in 20 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und zu 3 g Aluminiumchlorid, das mit 10 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff überschichtet war, hinzugegeben. Sofort trat schon in der Kälte starke HCl-Entwicklung unter Grünfärbung der Lösung ein. Darauf wurde noch 1½ Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbte sich dabei allmählich braun. Das Reaktionsprodukt wurde

über Nacht stehen gelassen und dann auf Eis gegossen, ausgeäthert und die Aetherlösung mit 2 n Sodalösung durchgeschüttelt, um so etwa zurückerhaltene Säure zu entfernen. Die Sodalösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, worauf nur eine geringe Trübung entstand. Nach dem Ausäthern, Trocknen und Verdampfen des Aethers blieb kaum ein Rückstand.

Aus der ursprünglichen Aetherlösung wurden 4 g eines rotbraunen Oels erhalten. Dieses wurde bei 0,5 mm destilliert.

1.) 245—270° gelbrotes Oel, das nach kurzem Stehen glasig erstarrte.

2.) Rückstand ca. 1—1,5 g dunkelbraunes zähes Oel.

Analyse: 33,0 mg ergaben 106,7 mg CO_2 20,95 mg H_2O

$C_{28}H_{28}O$ Ber.: 88,42% C 7,36% H

Gef.: 88,18% C 7,10% H

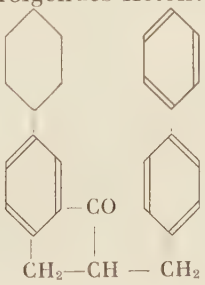
1 g von 1.) wurde in absolutem Methanol in der Hitze gelöst, beim Kühlen und Reiben mit dem Glasstab schieden sich Kristalle ab (0.3 g) die, auf Ton gepreßt, einen Schmelzpunkt von 117—119° zeigten. Ein Teil dieser Substanz wurde in Eisessig gelöst und mit einer Eisessiglösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und kurz aufgekocht. Auch nach längerem Stehen bildete ich kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Daraufhin wurde ein Teil in absolutem Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Nach dem Aufkochen schieden sich nach kurzer Zeit ziegelrote Kristalle ab, die einen Schmelzpunkt von 219° zeigten und ab 215° sinterten. Die Mischprobe mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Fp. 220°), dessen zugehöriges Keton durch Kondensation von 6-Cyclohexylhydrindon mit Diphenylaldehyd und nachträglicher Hydrierung des Kondensationsproduktes erhalten worden war, ergab keine Schmelzpunktserniedrigung (Seite 41).

Analyse: 27 mg ergaben 2,3 cm^3 N_2, t=24°, p=758 mm

$C_{34}H_{32}N_4O_4$ Ber.: 10 % N

Gef.: 9,76% N

Es handelt sich also um folgendes Keton:



Die Mutterlauge wurde eingedampft und so 0,7 g eines gelben Oels erhalten. Ein bis zwei Tropfen des Oels wurden in Methanol gelöst (ziemlich schwer löslich) und mit einer methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzer Zeit entstand ein ziegelroter amorpher Niederschlag, der abgesaugt und auf Ton gepreßt, einen Schmelzpunkt von 108—111° zeigte und ab 95° sinterte. Die Mischprobe mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Fp. 111—112°), dessen zugehöriges Keton durch Kondensation von 6-Phenylhydrindon mit Cyclohexylbenzaldehyd und nachträglicher Hydrierung des Kondensationsproduktes erhalten worden war, zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung (Seite 35).
Analyse: 28,6 mg ergaben 2,45 ccm Stickstoff

$t = 24°$ $p = 7{,}58$ mm

$C_{34}H_{32}N_4O_4$ Ber.: 10 % N
Gef.: 9,82% N

V. 6-Phenyl-hydrindon.

1) Verseifung des Phenylbenzylmalonesters.

15 g Phenylbenzylmalonsäurediäthylester[1]) wurden mit 6 Mol 50%iger Kalilauge 4 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Homogenisierung wurden 20 ccm Aethanol hinzugegeben. Es entstand eine halbfeste Kristallmasse. Der überschüssige Alkohol wurde abgedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Das Kaliumsalz löste sich schwer darin. Es wurde mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert, worauf ein feiner weißer Niederschlag entstand, der ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Abdampfen des Aethers wurden farblose Kristalle erhalten, die bei 168—169° Blasenentwicklung (CO_2-Entwicklung) zeigten.

2) p-Phenylbenzylessigsäure.

Die Dicarbonsäure (11 g) wurde bei 0,6 mm in Hochvacuum destilliert:

1.) 190—195° 8,5 g helles Oel, das sofort erstarrte.
2.) Rückstand ca. 0,5 g rotbraunes Oel.

Ein Teil obiger Substanz wurde in Aether gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther überschichtet. Nach einiger Zeit schieden sich schöne weiße Kristalle ab, die auf Ton gepreßt, einen Schmelzpunkt von 147—148° zeigten.

[1]) erhalten nach der Vorschrift auf Seite 28.

Analyse: 4,355 mg ergaben 2,35 mg H_2O u. 12,66 mg CO_2
$C_{15}H_{14}O_2$ Ber.: 79,64% C 6,19% H
Gef.: 79,28% C 6,04% H

3) p-Phenylbenzylessigsäurechlorid.

4 g obiger Säure wurden mit einem Ueberschuß von Thionylchlorid eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 30° begann die CO_2- und HCl-Entwicklung und die Säure löste sich. Die anfänglich gelbe Lösung wurde allmählich braun. Es wurde dann bei 0,4 mm destilliert, nachdem das Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum entfernt worden war.

1.) 160—165° gelbl. Oel, das nach einiger Zeit erstarrte (3,4 g d. h. 79%)
2.) Rückstand ca. 1—1,5 g dunkelbraunes zähes Oel.

Die gelbe Kristallmasse zeigte auf Ton gepreßt einen Schmelzpunkt von 59—60°. Schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit begann sich das Chlorid unter HCl-Abspaltung zu zersetzen.

Analyse: 36,6 mg Substanz ergaben 20,87 mg AgCl
$C_{15}H_{19}OCl$ Ber.: 14,5 % Cl
Gef.: 14,11% Cl

4) 6-Phenylhydrindon.

3 g Säurechlorid wurden in 20 ccm³ trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und zu 4 g Aluminiumchlorid (2,5 Mol) das mit trockenem Schwefelkohlenstoff überschichtet war, hinzugegeben. Es trat unter HCl-Entwicklung Grünfärbung der Reaktionsmasse ein. Es wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die zuerst grüne Masse hatte sich braun gefärbt. Nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes wurde dieses auf Eis gegossen, der Schwefelkohlenstoff abgedampft, der Rückstand ausgeäthert und die Aetherlösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde ein rotbraunes Oel erhalten, das nach kurzer Zeit fest wurde (2,4 g). Es wurde bei 0,3 mm destilliert.

1.) bis 120° 1—2 Tropfen (Diphenyl)
2.) 172—178° gelbes Oel, das nach einiger Zeit zu einer farblosen Kristallmasse (2,2 g) erstarrte.
3.) Rückstand ca. 0,2 g dunkelbrauner Lack.

Fraktion 2.) wurde in Aether gelöst und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Letztere wurde angesäuert und nach dem Ausäthern und Verdampfen des Aethers 1,1 g der Säure zurückerhalten. An Keton wurden aus der ursprünglichen Aetherlösung 0,7 g erhalten, d. h. 28% der Theorie. Die Kristalle zeigten, auf Ton gepreßt, einen Schmelzpunkt von 105/111°.

In Methanol wurden farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 114 bis 115° erhalten. Diese lösten sich in Essigester in der Kälte schwer, in der Hitze leicht. Ebenso waren sie in Benzol löslich.

Analyse: 30,3 mg ergaben 9,61 mg CO_2 und 15,52 mg H_2O.
$C_{15}H_{12}O$ Ber.: 86,54% C 5,77% H
Gef.: 86,50% C 5,73% H

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ketons.

Eine Spatelspitze des 2,4-Dinitrophenylhydrazins wurde in Methanol unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Salzsäure gelöst und zu einer Lösung des Ketons in Methanol gegeben. Schon nach kurzer Zeit bildete sich ein feinkörniger roter Niederschlag. Dieser zeigte nach dem Pressen auf Ton und dem Trocknen im Exsikkator den Schmelzpunkt 232°.

Analyse: 29,5 mg ergaben 3,65 ccm N_2
$t = 24°$, $p = 758$ mm.
$C_{21}H_{16}N_4O_4$ Ber.: 14,43% N
Gef.: 14,18% N

5) Darstellung von Cyclohexylbenzaldehyd[12]).

Zu 20 g Cyclohexylbenzol wurden 0,25 Mol Aluminiumchlorid und 6 g Chloral unter Eiskühlung hinzugegeben. Es trat Rotfärbung der Lösung ein. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde ein rotbraunes Oel erhalten. Dieses wurde bei 10 mm destilliert, wobei geringe Zersetzung eintrat.

1.) 80—100° 15 g farblose Flüssigkeit
2.) 220—230° 6,2 g gelbe Flüssigkeit
3.) Rückstand: ca. 2—3 g dunkler Lack.

Fraktion 2.) wurde nochmals destilliert und so bei 215° 6 g eines gelben Oels erhalten, das durch mehrstündiges Kochen mit konz. Pottasche zersetzt wurde. Daraufhin wurde ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet und bei 10 mm destilliert:

1.) 156—160° 2 g (d. h. 8,5% d. Th.) farbloses Oel, das einen an Citral erinnernden Geruch besaß.
2.) Rückstand: ca. 1 g dunkelbraunes zähes Oel.

[12]) B 66, 1471 1933

6) Kondensation von Cyclohexylbenzaldehyd mit 6-Phenylhydrindon.

Zu einer Lösung von 0.55 g des Ketons in absolutem Alkohol wurde eine Lösung von 0,5 g des Aldehyds in absolutem Alkohol gegeben. Nach Zusatz einiger Tropfen 2 n Natronlauge trat Rotfärbung der Lösung unter Abscheidung farbloser Kristalle ein (0,3 g d. h. 33% d. Th.), die auf Ton gepreßt, einen Schmelzpunkt von 180—185° zeigten. Diese waren löslich in Essigester und ließen sich aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 200° erhalten.

Die Mischprobe mit dem ungesättigten Keton (Fp. 189°), das durch Kondensation von p-Phenylbenzaldehyd und 6-Cyclohexylhydrindon erhalten worden war, ergab einen Mischschmelzpunkt von 173—175° (s. Seite 40).

Analyse: 30,1 mg ergaben 98,0 mg CO_2 u. 18,26 mg H_2O.
$C_{28}H_{26}O$ Ber.: 88,88% C 6,87% H
Gef.: 88,79% C 6,79% H

7) Hydrierung des ungesättigten Ketons.

Eine Spatelspitze Tierkohle wurde in der Schüttelente mit 10 ccm 1%iger Palladiumchlorürlösung unter Zusatz von destilliertem Wasser versetzt und 15 Minuten Wasserstoff durchgeleitet. Die Aufnahme betrug 12 cm^3. 0,1 g des ungesättigten Ketons wurden in Essigester gelöst und mit dem wie oben beschriebenen Katalysator hydriert. Nach 4 Std. waren 18 cm^3 Wasserstoff aufgenommen. Daraufhin wurde vom Katalysator abfiltriert und der Essigester auf dem Wasserbad abgedampft. Es hinterblieb ein gelbl. Oel. Dieses ging im Hochvacuum bei mehr als 240° über. Auch nach längerem Stehen in Eis wurde es nicht fest (etwa 60 mg).

Analyse: 31,2 mg ergaben 101 mg CO_2 u. 20,08 mg H_2O
$C_{28}H_{28}O$ Ber.: 88,42% C 7,36% H
Gef.: 88,29% C 7,20% H

Das aus absolut methylalkoholischer Lösung erhaltene 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte einen Schmelzpunkt von 111—112° und sinterte ab 95°. Die Mischprobe mit dem auf dem anderen Wege erhaltenen Keton (s. Seite 32) ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

Eine Analyse war wegen der zu geringen Menge nicht möglich.

VI. 6-Cyclohexylhydrindon.

1) Cyclohexylbenzylmalonsäurediäthylester.

1,65 g Natrium wurden in 75 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und hierzu in der Kälte auf einen Guß 16 g Malonsäurediäthylester (1,5 Mol) hinzugegeben. Zu der entstandenen gelben Lösung wurde ein Gemisch von Cyclohexylbenzol und Cyclohexylbenzylchlorid gegeben, das aus dem Umsatz mit Diäthylamin zu schließen, 15 g p-Cyclohexylbenzylchlorid enthielt. Die Mischung wurde 15 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach wenigen Minuten hatte sich die Lösung stark getrübt. Nach 15 Stunden reagierte das Reaktionsprodukt gegen Lackmus neutral. Daraufhin wurde der überschüssige Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mehrmals ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde ein gelbes Oel erhalten, das im Hochvacuum bei 0,5 mm fraktioniert wurde.

1.) 70— 95° farbl. Fl.
2.) 170—175° farbl. Oel (19 g, d. h. 80% d. Th.)
3.) Rückstand ca. 1,5—2,0 g rotbraunes zähes Oel.

Analyse: 4,066 Substanz ergaben 3,100 mg H_2O u. 10,82 mg CO_2

$C_{20}H_{28}O_4$ Ber.: 72,28% C 8,43% H
Gef.: 72,56% C 8,53% H

2) Verseifung des Esters.

18 g Cyclohexylbenzylmalonsäurediäthylester wurden mit etwa 6 Mol 50%iger Kalilauge 6 Std. auf dem Wasserbad unter Zusatz von 20 cm^3 Aethanol erhitzt. Es entstand zunächst ein Niederschlag, der aber nach einiger Zeit wieder verschwand. Die Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, um etwa unumgesetzten Ester zurückzuerhalten.

Die Aetherlösung lieferte nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Aethers 0,2 g des Esters zurück. Die alkalische Lösung wurde unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich zunächst ein gelbliches Oel ab, das aber nach kurzer Zeit zu einer farblosen Masse erstarrte. Diese wurde in Aether aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers 14,5 g gelbes Oel erhalten, das nach einigen Minuten fest wurde und das, auf Ton gepreßt, bei 146° Blasenentwicklung (CO_2-Abspaltung) zeigte.

3) Decarboxylierung.

14,5 g der Dicarbonsäure wurden eine Stunde auf dem Oelbad bis auf 180° erhitzt. Dann war die CO_2-Entwicklung zu Ende

und die erhaltene farblose Masse wurde im Hochvacuum bei 0,3 mm destilliert.

1.) 170—175° helles Oel, das sofort zu einer farblosen Kristallmasse erstarrte. Diese zeigte einen Schmelzpunkt von 114—115°.

2.) Rückstand ca. 0,1 g rotbraunes zähes Oel.

Analyse: 4,194 mg Substanz ergaben 3,19 mg H_2O, 11,89 mg CO_2

$C_{15}H_{20}O_2$ Ber.: 77,58% C 8,61% H

Gef.: 77,32% C 8,51% H

Die Säure löste sich leicht in der Kälte in Methanol, Aethanol, Chloroform, Aether, Aceton, Benzol, Xylol und Toluol.

"4'-p-Cyclohexylbenzylessigsäurechlorid.

8,5 g der Monocarbonsäure wurden mit einem Ueberschuß von Thionylchlorid eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit löste sich die Säure und bei 25° begann die HCl- und SO_2-Entwicklung. Daraufhin wurde das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlvacuum abdestilliert und das Säurechlorid im Hochvacuum bei 0,7 mm destilliert.

1.) 160° farbl. Oel 8 g, d. h. 88%

2.) Rückstand ca. 0,1 g rotbraunes zähes Oel.

Analyse: 43,3 mg ergaben 24,8 mg AgCl.

$C_{15}H_{19}OCl$ Ber.: 14,17% Cl

Gef.: 14,17% Cl

Zu 6 g Aluminiumchlorid, das mit 10 cm^3 trockenem Schwefelkohlenstoff überschichtet war, wurden 8 g Säurechlorid in 10 cm^3 trockenem Schwefelkohlenstoff hinzugegeben. Sofort trat starke HCl-Entwicklung ein und die Lösung färbte sich dunkelbraun. Es wurde dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes auf Eis gegossen. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff wurde abgedampft und das schmutzigbraune Oel ausgeäthert. Die Aetherlösung wurde mit 2 n Sodalösung durchgeschüttelt, um etwa vorhandene Säure zu entfernen.

Die Sodalösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurden 0,9 g Säure zurückgewonnen.

Die Aetherlösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers 5,2 g eines rotbraunen Oels erhalten, das nach kurzer Zeit zu einer rotbraunen Kristallmasse erstarrte, die bei 0,7 mm im Hochvacuum destilliert wurde.

1.) 150—154° schwach rot gefärbtes Oel

2.) Rückstand ca. 0,5 g zähflüssiges braunes Oel.

Zu 1.) Das Oel erstarrte nach kurzer Zeit zu einer rosa-gefärbten Kristallmasse. Deren Menge betrug nach dem Pressen auf Ton und dem Trocknen im Vacuumexsikkator 3,7 g = 54% d. Th. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 75—76°. Aus absolutem Methanol wurden farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 87° erhalten. Diese lösten sich leicht in Essigester und Benzol.

Analyse: 31,1 mg Substanz ergaben 95,8 mg CO_2 u. 23,24 mg H_2O

$C_{15}H_{18}O$ Ber.: 84,11% C 8.41% H
Gef.: 84,10% C 8,36% H

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ketons.

Eine Spatelspitze des Hydrazins wurde in Methanol unter Zusatz von wenig konz. Salzsäure in der Wärme gelöst und zu einer Lösung des Ketons in Methanol gegeben. Es fiel sofort ein ziegelroter, kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und nach dem Umkristallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunkt von 243° zeigte.

Analyse: 28,2 mg ergaben 3,65 cm³ Stickstoff
t = 24°, p = 758 mm.

$C_{21}H_{22}N_4O_4$ Ber.: 14,97% N
Gef.: 14,85% N

Diphenylaldehyd.

a) nach Gattermann[13]).

20 g Diphenyl wurden in 80 g trockenem Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 30 g Aluminiumchlorid und 4 g Kupferchlorür gegeben, und unter Turbinieren zunächst eine Stunde bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd u. Salzsäuregas eingeleitet. Daraufhin wurde die Temperatur bis auf 40° ansteigen lassen. Die Dauer der Reaktion betrug 7½ Stunden. Es hatte sich eine dunkle, zähe Masse gebildet, die mit Eiswasser zersetzt wurde. Das Benzol wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Der Rückstand wurde ausgeäthert und der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand mit konz. Bisulfitlauge durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit schied sich die Bisulfitverbindung ab, diese wurde abfiltriert und mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Doppelverbindung wurde mit Sodalösung in der Wärme zersetzt, wobei ein rotbraunes Oel entstand. Dieses wurde in Aether gelöst und nach dem Verdampfen desselben ein rotbraunes Oel erhalten, (5 g d. h. 21,1% d. Th.). Dieses wurde bei 0.55 mm destilliert:

1.) 120—124° gelbl. Oel
2.) geringer, rotbrauner Rückstand.

[13]) Gattermann A 347 381 1906

1.) wurde, in Eis gestellt, sofort fest und zeigte, auf Ton gepreßt, einen Schmelzpunkt von 54—55°.
Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin zeigten die farblosen Kristalle einen Fp. = 55°, in guter Uebereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt. Der Geruch des Aldehyds erinnert an den des Benzaldehyds.
b) nach der Chloralmethode.

20 g Diphenyl (3 Mol) wurden in 20 cm³ trockenem Benzol gelöst und hierzu 3,8 g Aluminiumchlorid und 6 g Chloral (1 Mol) hinzugegeben. Es trat Blaugrünfärbung der Reaktionsmasse ein. Nach 24-stündigem Stehen wurde auf Eis gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Aetherlösung über Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Aethers wurden 18 g eines rotbraunen Oels erhalten.
Eine Probe (ca. 5 g) wurden bei 0,5 mm destilliert:

1.) 80—100° Diphenyl
2.) Rückstand braunes Oel, das sich bei weiterem Destillieren zersetzte. Bei etwa 200° gingen einige Tropfen eines gelben Oels über.

Von dem nichtdestillierten Anteil wurde das Diphenyl abdestilliert und als Rückstand ein braunes zähes Oel erhalten, das nach kurzer Zeit zu einer braunen klebrigen Masse erstarrte (6 g halogenhaltig).

Diese löste sich in der Kälte leicht in Chloroform und in Essigester und war in der Kälte unlöslich in Methanol. Die Masse wurde in der Hitze in Methanol gelöst und mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mehrmals mit Methanol gewaschen. Die gelblichweiße kristalline Masse zeigte einen Schmelzpunkt von 101—103° und sinterte ab 95°.

Analyse: 28,1 mg Substanz ergaben 24,1 mg AgCl

$C_{14}H_{11}OCl_3$	Ber.: 35,52% Cl
	Gef.: 21,21% Cl

Der Versuch wurde in genau derselben Weise nochmals wiederholt und es wurde ebenfalls ein chlorhaltiges Produkt erhalten, das nicht mit dem erwarteten Additionsprodukt

übereinstimmte. Die Kürze der Zeit erlaubte es mir leider nicht, das Produkt weiter zu untersuchen.

5) Kondensation des 6-Cyclohexylhydrindons mit Diphenylaldehyd.

0,47 g des Ketons wurden in Aethanol gelöst und zu einer Lösung von 0,4 g des Diphenylaldehyds — nach dem Verfahren

von Gattermann gewonnen — in Aethanol hinzugegeben. Auf Zusatz von 3—4 Tropfen 2 n Natronlauge fiel sofort ein kristalliner, schwach gelber Niederschlag aus, der nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Vacuumexsikkator 0,6 g (d. h. 74%) gelblich-weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 180—182° lieferte. Dieselben lösten sich auch in der Siedehitze nicht in Methanol.

Aus Essigester wurden gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 189° erhalten. Diese waren leichtlöslich in Eisessig. Die Mischprobe mit dem ungesättigten Keton auf Seite 35, ergab 173 bis 175°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Eine Spatelspitze des Ketons wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung des 2,4-Dinitrophenylhydrazins in Eisessig versetzt und etwas erwärmt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich rote Kristalle ab vom Schmelzpunkt 228—232°. Eine Analyse war wegen der zu geringen Menge nicht möglich.

7) Hydrierung des ungesättigten Ketons.

Eine Spatelspitze ausgeglühter Tierkohle wurde mit 5 cm^3 1%iger Palladiumchlorürlösung unter Zusatz von etwas destilliertem Wasser in der Schüttelente mit Wasserstoff behandelt. Nach 10 Minuten waren 10 cm^3 Wasserstoff aufgenommen.

Der so zubereitete Katalysator wurde abgesaugt, mit Essigester gewaschen und in die Schüttelente zurückgegeben. Nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt worden war, wurde eine Lösung von 0,5 g des ungesättigten Ketons in der zum Auflösen ausreichenden Menge Essigester hinzugegeben und hydriert. Nach 3 Std. war etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert und nach dem Verdampfen des Essigesters ein gelbes Oel erhalten, das nach $^1/_2$-stündigem Stehen in farblosen Kristallen auskristallisierte (0,3 g, d. h. 60%). Die Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 125 bis 127° und nach dem Umkristallisieren aus reinem Methanol 120—121°. Die Mischprobe mit dem ungesättigten Keton vom Schmelzpunkt 189° ergab 120—163°. Das erhaltene Keton löste sich leichter in Essigester als das ungesättigte; es war weiterhin leicht löslich in Methanol, Aethanol und in Eisessig. Die Mischprobe mit dem auf dem anderen Weg erhaltenen Keton (s. S. 31) ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Analyse: 31,1 mg Subst., 20,3 mg H_2O, 100,7 mg CO_2

$C_{28}H_{28}O$ Ber.: 88,42% C 7,36% H

Gef.: 88,31% C 7,30% H

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Ein Teil des Ketons wurde in Methanol gelöst und hierzu eine Lösung des Hydrazins in Methanol hinzugegeben. Es entstand sofort ein ziegelroter, kristalliner Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunkt von 220 bis 221° (sintern ab 217°) zeigte. Die Mischprobe mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon auf Seite 31 ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

VII. m-Aminoäthylbenzol[14]).

Die Reduktion von m-Nitroacetophenon zu m-Aminoäthylbenzol nach Clemmensen verlief bei verschiedenen Versuchen ergebnislos. Es war nicht möglich, die Acetylgruppe zur Aethylgruppe zu reduzieren. —

2,5 g m-Aminoacetophenon wurden mit 4 g Hydrazinhydrat 20 Std. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers destilliert:

1.) bis 120° 2 Tropfen
2.) 220—230° 0,8 g gelbes Oel
3.) Rückstand ca. 2 g (dunkelbraun)

Acetylverbindung des m-Aminoäthylbenzols.

0,8 g m-Aminoäthylbenzol wurde mit Essigsäureanhydrid versetzt. Dabei trat unter Braunfärbung starke Erwärmung ein. Es wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids der Rest im Hochvacuum destilliert.

1.) 100—130° 2 Tropfen, farblos,
2.) 135—145° gelbes Oel 0,8 g,
3.) Rückstand kaum.

Analyse: 0,0159 g Substanz, 1,23 cbcm N_2
$t = 26°$ $p = 745$ mm.
$C_{10}H_{13}NO$ Ber.: 8,59% N
Gef.: 8,77% N

[14]) Staudinger A 417, 83 (1918).

B.

1a) Umsetzung von p-Phenylbenzylchlorid mit fl. Ammoniak.

5 g p-Phenylbenzylchlorid wurden mit etwa 80 ccm fl. Ammoniak einen Tag unter oftmaligem Umschütteln in der Bombe stehen gelassen. Es hatte sich eine geringe Menge einer halbfesten, farbl. Masse gebildet; darüber befand sich eine wasserklare Flüssigkeit. Während des Verdunstens des Ammoniaks schieden sich aus der Flüssigkeit farbl. Kristalle ab. Der Rückstand war halbfest und farblos. Er wurde in Wasser aufgeschlämmt und mit Salzsäure versetzt. Es bildete sich eine farbl. feste kristalline Masse. Diese wurde zur Entfernung von unumgesetztem Chlorid oder Diphenyl ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers blieb kein Rückstand.

Der Rückstand (5,3 g) war unlöslich in kaltem und heißem Wasser und zeigte einen Schmelzpunkt von 288—289°.

Analyse: 27,78 mg Substanz, 17,7 mg AgCl

$C_{13}H_{14}NCl$ Ber.: 16,1 % Cl

Gef.: 15,76% Cl

5 g des Chlorhydrats wurden mit Wasser aufgeschlämmt und Alkali zugegeben. Die entstandene halbfeste, farbl. Masse wurde ausgeäthert und über Kalilauge getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wurden 4,0 g eines rotbraunen Oels erhalten, das bei 15 mm destilliert wurde:

1.) 185—200° farbl. Oel (3,3 g)

Die Base wurde durch ihr Pikrat und ihr Chlorhydrat charakterisiert:

a.) Pikrat: Fp. 204—205°

b.) Chlorhydrat: Fp. 282—284°

2.) Rückstand: rotbraunes Oel, das sich beim Destillieren zersetzte. Dieses wurde daher in Aether gelöst und nach dem Abdestillieren des Aethers 0,5 g eines rotbraunen dicken Oels erhalten. Chlorhydrat und Pikrat konnten nur ölig erhalten werden.

1b. Umsetzung von p-Phenylbenzylchlorid mit alkohol. Ammoniak.

7 g p-Phenylbenzylchlorid wurden mit 50 ccm 18%igem alkohol. Ammoniak in der Bombe versetzt und 12 Std. in der Wasserbadkanone auf 100° erhitzt. Der Bombeninhalt bestand danach aus einer farbl. Masse, die in einer gelbl. Flüssigkeit suspendiert war. Er wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, worauf ein fester farbl., in Wasser unlöslicher Niederschlag entstand. Alles zusammen wurde auf dem Wasserbad eingedampft und zur

Entfernung von unumgesetztem Chlorid oder Diphenyl ausgeäthert.

Die Aetherlösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen wurden 0,5 g eines gelben Oels erhalten, das nach kurzer Zeit zu einer farbl. Masse erstarrte. (Cl-frei). Es handelt sich also um Diphenyl. Der nicht in den Aether gegangene Anteil wurde in Wasser aufgeschlämmt und unter Eiskühlung mit Alkali versetzt. Es schied sich eine farbl., auf der wässrig-alkalischen Flüssigkeit schwimmende Masse ab. Diese wurde in Aether aufgenommen, über Kalilauge getrocknet, und nach dem Abdampfen des Aethers wurde ein rotbraunes Oel erhalten, das bei 15 mm destilliert wurde:

1.) 185—200° farbl. Oel 1,6 g (ca. 27% prim. Base)
Die Base wurde durch ihr Pikrat und ihr Chlorhydrat charakterisiert:
a) Chlorhydrat: Fp. 284—285°
b) Pikrat: Fp. 203—205°

2.) Rückstand rotbraunes Oel, das sich beim Destillieren zersetzte. Dieses wurde in Aether gelöst und nach dem Abdestillieren des Aethers 3,6 g eines rotbraunen Oels erhalten. Chlorhydrat und Pikrat waren ölig.

2) Umsetzung von n-Amylbromid mit flüssigem Ammoniak.

20 g n-Amylbromid wurden in der Bombe einen Tag mit etwa 40 ccm fl. Ammoniak stehen gelassen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Es bilden sich zwei Schichten. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks blieb eine halbfeste kristalline Masse zurück, die unter Kühlung mit verd. Salzsäure schwach sauer gemacht wurde. Dabei trat keine vollständige Lösung ein, auch nicht in der Wärme. Nach dem Alkalischmachen schied sich eine basische Schicht ab, die ausgeäthert und gut über Aetzkali getrocknet wurde. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck ergab:

1.) 102—**180—190**—200° 10 g gelbl. Fl.
2.) Rückstand sehr gering.

Fraktion 1) wurde nochmals destilliert:

1) 102—180° 4 g farbl. Fl.
2) 180—200° 5,5 g schwach gelbl. Fl.
3) Rückstand ca. 0,5 g.

Analyse von 1) 18 mg ergaben 1,73 mm Stickstoff
p = 741 mm, t = 24°

$C_5H_{13}N$	Ber.: = 16	% N
$C_{10}H_{23}N$	Ber.: = 8,91	% N
	Gef.: = 10,84	% N

1) enthält demnach 72,8% sekundäre Base und 27,2% primäre Base.

Analyse von 2) 24,1 mg ergaben 1,95 ccm Stickstoff
p = 745 mm, t = 24°
$C_{10}H_{23}N$ Ber.: = 8,9 % N
Gef.: = 9,12% N

Obige 9,5 g (Fraktion 1 und 2) enthalten demnach 8,4 g sekundäre Base (80%) und 1,1 g primäre Base (10%).

3) Umsetzung von n-Octylbromid mit flüssigem Ammoniak.

20 g n-Octylbromid und etwa 80 ccm fl. Ammoniak wurden drei Tage unter oftmaligem Umschütteln in der Bombe stehen gelassen. Es bildeten sich zwei Schichten. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks blieb eine halbfeste weiße Masse zurück. Diese wurde mit Bromwasserstoffsäure angesäuert. Ein Teil ging in Lösung, der andere nicht. Unter Eiskühlung wurde alkalisch gemacht, worauf die entstandene halbfeste Masse ausgeäthert und über Aetzkali getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde das erhaltene Oel bei 18 mm destilliert:

1) 83—85—90° 6.0 g farbl. Fl. d. h. 45,1% pr. B.
2) 160—180° 5.3 g farbl. Fl. d. h. 43% sek. B.
3) Rückstand ca. 2 g gelbbraune feste Masse.

Zu 1): Benzoylverbindung.

Ein Teil der Base wurde nach Schotten-Baumann in die Benzoylverbindung übergeführt. Die farblose feste Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 48°.

Analyse: 33,5 mg ergaben 1,82 ccm Stickstoff, p=746 mm, t=19°.
$C_{15}H_{23}NO$ Ber.: = 6,00% N
Gef.: = 6,25% N

2) wurde in Eis gestellt und zeigte einen Schmelzpunkt von 35 bis 36°, der also mit dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt der sekundären Base gut übereinstimmt.

Pikrat. Ein Tropfen der Flüssigkeit wurde in Aether aufgenommen und zu dieser Lösung tropfenweise ätherische Pikrinsäure gegeben. Erst nach längerer Zeit schied sich das gelbe Pikrat beim Reiben mit dem Glasstab kristallin ab und zeigte einen Schmelzpunkt von 103°.

Decylbromid.

40 g n-Dekanol wurden mit 80 ccm 66%iger Bromwasserstoffsäure einen Tag auf 100° in der Wasserbadkanone erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten verdünnt und das Bromid in Aether aufgenommen. Die Aetherlösung wurde zweimal mit 2n Sodalösung und Wasser gewaschen und über Chlorkalzium

getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurden 57 g eines rötlichen Oels erhalten. Dieses war halogenhaltig.
Die Destillation bei 16 mm ergab:

1) 116—118° 51 g farbl. Fl. d. h. 91%
2) Rückstand über 118° ca. 6 g.

4) Umsetzung von Decylbromid mit fl. Ammoniak.

50 g Decylbromid wurden in zwei Bomben mit einem großen Ueberschuß von fl. Ammoniak versetzt. Beim Anwärmen auf Zimmertemperatur und Umschütteln trat keine Lösung ein. Die Bomben wurden liegend aufbewahrt und häufig umgeschüttelt. Nach 16 Stunden hatte das Volumen des unter dem Ammoniak befindlichen Oels um etwa $^1/_{10}$ abgenommen. Nach 50 Stunden war das Oel vollkommen verschwunden, dafür war eine in farbl. Blättchen kristallisierende Substanz entstanden. Danach wurden die Bomben geöffnet. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks wurde eine feste weiße Masse erhalten, die sich nur teilweise in 2n Salzsäure löste. Der schwerlösliche Anteil war auch beim Kochen in Salzsäure (1:1) kaum löslich. Die saure, feste Anteile enthaltende Lösung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Aetherlösung wurde über Aetzkali getrocknet. Dieselbe war anfangs trübe und schied beim Trocknen eine flockige Substanz ab. Nach dem Filtrieren blieb nur ein ganz geringer Rückstand auf dem Filter. Nach dem Abdestillieren des Aethers auf dem Wasserbade wurden ca. 40 g einer noch Aether enthaltenden halogenhaltigen Flüssigkeit erhalten. Die Destillation bei 17 mm ergab:

1. 1.) 110—180° (H. M. 110—130°) 12 g farbl. Oel d. h. 34,5% pr. B.
2.) 180—280 (H. M. 215—220°) 15 g (kristall.) d. h. 47,6% sek. B.
3.) Rückstand über 280° = ca. 8 g (kristall.)

Der Rückstand war sehr wenig löslich in Aether, leicht löslich in heißem Benzol, wenig löslich in kaltem Benzol und wenig löslich in Wasser. Er war halogenhaltig.

I. 1) wurde nochmals bei 17 mm destilliert;
1) 115—125° (H. M. 115—118°) 9 g farbl. Fl., diese erstarrte in Eis (prim. Base)
2) 125—180° Gemisch von pr. und sek. Base 2 g.
3) Rückstand über 180° fest, ca. 1 g.

I. 2) wurde nochmals destilliert:
1) 125—215° Gemisch von prim. und sek. Base (2 g).

2) 215—225° (H. M. 217—20°) 11 g sek. Base, fest.

3) Rückstand über 225°. Smp. 43—46°. Die drei Rückstände wurden vereinigt, in heißem Benzol gelöst und von geringen unlöslichen Anteilen abfiltriert. Nach dem Erkalten wurde eine feste farblose Substanz erhalten, die auf Ton gepreßt und im Exsikkator getrocknet wurde (5 g). Der Schmelzpunkt lag bei 225 bis 228 g (sintern ab 210°).

Die Substanz war sehr wenig löslich in Aether, heißem Wasser, heißer konz. Salzsäure, heißer 50%iger Kalilauge, wenig löste sie sich in kaltem Benzol und kaltem Eisessig. Dagegen war sie gut löslich in heißem Benzol und heißem Eisessig.

0,5 g wurden im Hochvakuum bei 0,3 mm destilliert. Das bei etwa 240—260° übergehende Destillat war halogenhaltig. Der Schmelzpunkt lag bei 225—228° (sintern ab 210°). Der Mischschmelzpunkt mit dem nichtdestillierten Anteil lag bei derselben Temperatur.

Eine kleine Probe wurde mit 50%iger Kalilauge kurz aufgekocht. Dabei verschwand die feste Substanz. Es entstand ein niedrig schmelzendes Produkt. Dieses wurde in Aether gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt. Es entstand ein ätherlösliches Chlorhydrat. Der Schmelzpunkt betrug 220—222°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Chlorhydrat der sekundären Base lag bei 221—223°. 2 g der Substanz wurden mit 40 ccm 25%iger Kalilauge kurz aufgekocht. Die Substanz schmolz dabei unter Bildung eines Oeles, das beim Abkühlen erstarrte. Nach dem Ausäthern und Trocknen der Aetherlösung über Aetzkali wurde der Aether abgedampft und so 1,8 g eines hellgelben Oels erhalten, das rasch erstarrte. Fp. 43—46°.

Der Mischschmelzpunkt mit der sekundären Base ergab keine Depression. Es handelt sich also um die sekundäre Base.

Zu I_1): Das Decylamin ist bekannt und hat einen Siedepunkt von 216—218° und schmilzt bei 17°.

Zu I_2): Die feste Substanz, die einen Schmelzpunkt von 43—46° zeigte, ergab bei der Analyse:

Analyse: 29,6 mg Substanz, 1,30 ccm N_2, 20° 765 mm.

$C_{20}H_{43}N$	Ber.: 5,01% N
$C_{10}H_{21}N$	Ber.: 8,91% N
	Gef.: 5,15% N

Das Chlorhydrat kommt aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz von ätherischer Salzsäure nach einiger Zeit kristallin in Blättchen heraus. Fp. 221—224°. Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Benzol, etwas löslich in Aether und sehr wenig

löslich in kaltem und heißem Wasser. Das Pikrat ist ätherlöslich.

Demnach hat die Umsetzung von Decylbromid mit flüssigem Ammoniak ergeben:

1.) ca. 35% primäre Base
2.) ca. 64% sekundäre Base (47,6% als Base,
ca. 16% als Bromhydrat d. Base)

Dodecylbromid.

25 g Dodekanol und 25 ccm 66%iger Bromwasserstoffsäure wurden in der Bombe 3 Stunden auf 120° erhitzt. Es bildeten sich zwei Schichten, eine obere dunkelbraune ölige und eine untere hellbraune wässerige. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Ausäthern, Trocknen und Verdampfen des Aethers blieben 32 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit zurück. Diese wurde im Hochvacuum bei 0,3 mm destilliert.

1.) 120° 28 g etwas gelbl. Fl.
2.) Rückstand ca. 2 g dunkelbraune zähe Masse.

Analyse: 36,1 mg Substanz, 27,3 mg AgBr
$C_{12}H_{25}Br$ Ber.: 32,4 % Br
Gef.: 32,18% Br

5) Umsetzung von n-Dodecylbromid mit flüssigem Ammoniak.

12 g Dodecylbromid wurden mit etwa 75 ccm flüssigem Ammoniak 25 Stunden unter oftmaligem Umschütteln in der Bombe stehen gelassen. Es bildeten sich zwei Schichten. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks blieb eine halbfeste weiße Masse zurück. Diese wurde mit Wasser verdünnt und mit 44%iger Bromwasserstoffsäure angesäuert. Hierbei löste sich ein Teil, während der andere ungelöst blieb. Nach dem Alkalischmachen schied sich ein Oel ab, das ausgeäthert und über Aetzkali getrocknet wurde. Nach dem Abdampfen des Aethers wurden 9 g eines gelben Oels erhalten. Dieses wurde im Hochvacuum bei 0,7 mm destilliert.

1.) 114° erst am Schluß Anstieg auf über 120°
8 g wasserklare Fl., d. h. 88% prim. Base
2.) Rückstand ca. 0,5—1 g zähes, gelbes Oel.

Analyse: 20 mg Substanz, 1,35 ccm N_2
$C_{12}H_{25}H_2N$ Ber.: 7,56% N
Gef.: 7,71% N

Das Chlorhydrat kristallisierte in farblosen Nadeln, die sich bei 98° zersetzten, in guter Uebereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt/Main angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. v. Braun danke ich herzlich für die vielfachen Anregungen und das fördernde Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Am 14. Sept. 1911 wurde ich als Sohn des † Stadtbauführers Wilhelm Lotz zu Neu-Isenburg geboren. Von meinem 6. Lebensjahre ab besuchte ich die Volksschule zu Braunfels an der Lahn, später war ich Schüler der Schwarzburg-, der Glauburg- und der Adlerflychtschule zu Frankfurt a/Main. Ostern 1930 legte ich meine Reifeprüfung an der Ziehen-Oberrealschule ab und immatrikulierte mich sodann an der hiesigen Universität, um Chemie, Physik und Mineralogie zu studieren. Im Januar 1933 bestand ich das erste, im Juni 1934 das zweite chemische Verbandsexamen und begann sodann vorliegende Arbeit bei Herrn Professor Dr. J. v. Braun.

Meine akademischen Lehrer waren: Bonhoeffer, Borsche, v. Braun, Dehn, Epstein, Fraenkel, F. Hahn, G. Hahn, Magnus, Mayer, Meißner, Nacken, Schwarz und Wachsmuth.

Ihnen allen bin ich zu Dank verpflichtet.

Rudolf Lotz.